

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-150934

(P2000-150934A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

テーム(参考)

B 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-325714

(22) 出願日 平成10年11月16日 (1998.11.16)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 中島 武

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 丸山 英治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100078868

弁理士 河野 登夫

Fターム(参考) 5F051 AA05 CB27 DA04 FA02 FA06

FA08 FA15 FA18 FA21 FA23

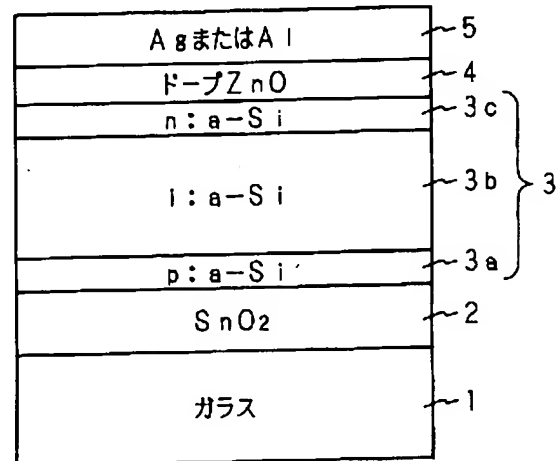
GA03 HA20

(54) 【発明の名称】 光起電力素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを同時に実現する拡散防止層を有する光電変換素子を提供する。

【解決手段】 光電変換層3と反射金属層5との間に設けたZnOからなる拡散防止層4は、不純物組成が均一ではなく、不純物の濃度もしくは材料が異なる複数の層構成を有するか、または、グレーデッドな不純物濃度分布を有する。光電変換層3側では光電変換層3と良好な接合が得られるように不純物の濃度が高く、反射金属層5側では高い光透過率を得て大きな電流を取り出せるように不純物の濃度が低い。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光電変換層と反射金属層との間に、不純物を含有した酸化亜鉛からなる拡散防止層を備えた光起電力素子において、前記拡散防止層が複層構造を有することを特徴とする光起電力素子。

【請求項2】 前記拡散防止層は、含有される不純物の濃度が各層で異なる複層構造を有しており、前記光電変換層側の層が前記反射金属層側の層より不純物の濃度が高い請求項1記載の光起電力素子。

【請求項3】 含有される不純物がアルミニウムであり、その濃度は0～3重量%である請求項2記載の光起電力素子。

【請求項4】 前記光電変換層に接する層のアルミニウム濃度が1～3重量%である請求項3記載の光起電力素子。

【請求項5】 含有される不純物がガリウムであり、その濃度は0～6重量%である請求項2記載の光起電力素子。

【請求項6】 前記光電変換層に接する層のガリウム濃度が3～6重量%である請求項5記載の光起電力素子。

【請求項7】 前記拡散防止層は、含有される不純物の種類が各層で異なる複層構造を有している請求項1記載の光起電力素子。

【請求項8】 前記拡散防止層は、不純物としてガリウムを含有する、前記光電変換層側の第1層と、不純物としてアルミニウムを含有する、前記反射金属層側の第2層とを有する請求項7記載の光起電力素子。

【請求項9】 前記第1層のガリウム濃度が3～6重量%であり、前記第2層のアルミニウム濃度が0～3重量%である請求項8記載の光起電力素子。

【請求項10】 前記拡散防止層の厚さが500～1500Åである請求項1～9の何れかに記載の光起電力素子。

【請求項11】 前記光電変換層に接する層の厚さが、拡散防止層全体の厚さの2/5以下であって、しかも300Å以下である請求項10記載の光起電力素子。

【請求項12】 光電変換層と反射金属層との間に、不純物を含有した酸化亜鉛からなる拡散防止層を備えた光起電力素子において、前記拡散防止層は、前記光電変換層側で高く、前記反射金属層側で低いように除々に変化する前記不純物の濃度分布を有することを特徴とする光起電力素子。

【請求項13】 請求項12記載の光起電力素子を、スパッタリング法を用いて製造する方法であって、不純物濃度が異なる複数の酸化亜鉛ターゲットを、スパッタリング反応室内に、不純物濃度が高い順に列状に配置し、前記拡散防止層を成膜すべき被成膜物を、前記スパッタリング反応室内で、不純物濃度が高いターゲットから順に対向するように移送させることを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光起電力素子及びその製造方法に関し、特に、光電変換層と反射金属層との間に設ける拡散防止層に関する。

【0002】

【従来の技術】図14は、従来の光起電力素子の構成図である。図14において、41はガラス製の透光性基板であり、透光性基板41上には、例えば酸化錫(SnO₂)からなる透明導電膜42、p型非晶質シリコン(a-Si)層43a、i型a-Si層43b及びn型a-Si層43cの積層体からなる光電変換層43、酸化亜鉛(ZnO)からなる拡散防止層44、並びに、銀(Ag)またはアルミニウム(Al)からなる反射金属層45が、この順に積層形成されている。

【0003】拡散防止層44は、光電変換層43と反射金属層45との間に生じる構成要素の相互拡散を防止するための層であり、この拡散防止層44の存在によって反射金属層45の合金化が抑制されて高反射性が損なわれず、高い光電変換効率を維持できる(特公昭60-41878号公報)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】拡散防止層としてZnOを用いる場合、光電変換層との間で良好な接合を取り難いという問題があった。そこで、導電性を高めるためにAlまたはガリウム(Ga)の不純物を含んだZnOを拡散防止層に用いることが知られている。しかしながら、ZnOに不純物を含有させると、拡散防止層の光透過率が減少し、光電変換効率が劣化するという問題が発生する。このように、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とはトレードオフの関係にあり、両者を同時に実現することは困難であった。なお、この不純物を含有させたZnOからなる拡散防止層の組成は均一であった。

【0005】本発明は斯かる事情に鑑みてなされたものであり、拡散防止層の組成を均一ではなく、つまり、含有される不純物の濃度もしくは種類が各層で異なる複層構造とするか、または、含有される不純物の濃度を除々に変化させることにより、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを同時に実現することができ、光電変換特性の向上を図れる光電変換素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る光電変換素子は、光電変換層と反射金属層との間に、不純物を含有した酸化亜鉛からなる拡散防止層を備えた光起電力素子において、前記拡散防止層が複層構造を有することを特徴とする。

【0007】ZnOに不純物を含有させて構成する拡散防止層にあって、光電変換層側では、良好な接合を得る

ための層を構成し、反射金属層側では、高い光透過率が得られるような層を構成することにより、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを同時に実現できる。この結果、大きな電流を取り出せて、光電変換特性が向上する。

【0008】請求項2に係る光電変換素子は、請求項1において、前記拡散防止層は、含有される不純物の濃度が各層で異なる複層構造を有しており、前記光電変換層側の層が前記反射金属層側の層より不純物の濃度が高いことを特徴とする。

【0009】ZnOを主成分とする拡散防止層において、このような不純物の濃度分布とすることにより、光電変換層との間で良好な接合が得られ、また、光透過率も高くなる。

【0010】請求項3に係る光電変換素子は、請求項2において、含有される不純物がアルミニウムであり、その濃度は0～3重量%であることを特徴とする。

【0011】ZnOに含有されるアルミニウムの不純物濃度を0～3重量%とすることにより、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを同時に実現する。

【0012】請求項4に係る光電変換素子は、請求項3において、前記光電変換層に接する層のアルミニウム濃度が1～3重量%であることを特徴とする。

【0013】光電変換層と接する部分のアルミニウムの不純物濃度を1～3重量%とすることにより、光電変換層との間でより良好な接合が得られる。

【0014】請求項5に係る光電変換素子は、請求項2において、含有される不純物がガリウムであり、その濃度は0～6重量%であることを特徴とする。

【0015】ZnOに含有されるガリウムの不純物濃度を0～6重量%とすることにより、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを同時に実現する。

【0016】請求項6に係る光電変換素子は、請求項5において、前記光電変換層に接する層のガリウム濃度が3～6重量%であることを特徴とする。

【0017】光電変換層と接する部分のガリウムの不純物濃度を3～6重量%とすることにより、光電変換層との間でより良好な接合が得られる。

【0018】請求項7に係る光電変換素子は、請求項1において、前記拡散防止層は、含有される不純物の種類が各層で異なる複層構造を有していることを特徴とする。

【0019】光電変換層側と反射金属層側とで不純物の種類を異ならせることにより、光電変換層との間で良好な接合が得られ、また、光透過率も高くなる。

【0020】請求項8に係る光電変換素子は、請求項7において、前記拡散防止層は、不純物としてガリウムを含有する、前記光電変換層側の第1層と、不純物としてアルミニウムを含有する、前記反射金属層側の第2層と

を有することを特徴とする。

【0021】光電変換層側には不純物としてガリウムを含有させ、反射金属層側には不純物としてアルミニウムを含有させることにより、光電変換層との間での良好な接合と、高い光透過率とを容易に同時に実現できる。

【0022】請求項9に係る光電変換素子は、請求項8において、前記第1層のガリウム濃度が3～6重量%であり、前記第2層のアルミニウム濃度が0～3重量%であることを特徴とする。

10 【0023】光電変換層に接する部分のガリウム濃度を3～6重量%とすることにより、光電変換層との間でより良好な接合が得られ、また、アルミニウム濃度が0～3重量%とすることにより、より高い光透過率が得られる。

【0024】請求項10に係る光電変換素子は、請求項1～9の何れかにおいて、前記拡散防止層の厚さが500～1500Åであることを特徴とする。

【0025】拡散防止層の膜厚を500～1500Åとすることにより、拡散防止効果を発揮できると共に、拡散防止層での光吸収を抑制できる。

20 【0026】請求項11に係る光電変換素子は、請求項10において、前記光電変換層に接する層の厚さが、拡散防止層全体の厚さの2/5以下であって、しかも300Å以下であることを特徴とする。

【0027】光電変換層に接する層の膜厚は拡散防止層全体の膜厚の2/5以下であって、しかも300Å以下とすることにより、高い光透過率が得られる。

30 【0028】請求項12に係る光電変換素子は、光電変換層と反射金属層との間に、不純物を含有した酸化亜鉛からなる拡散防止層を備えた光起電力素子において、前記拡散防止層は、前記光電変換層側で高く、前記反射金属層側で低くように除々に変化する前記不純物の濃度分布を有することを特徴とする。

【0029】拡散防止層における不純物濃度を、光電変換層との界面で最も高く、反射金属層側に向かうにつれて除々に低くなって反射金属層との界面で最も低くなるようにすることにより、光電変換層との間での良好な接合と高い光透過率とを共に実現できる。

40 【0030】請求項13に係る光電変換素子の製造方法は、請求項12記載の光起電力素子を、スパッタリング法を用いて製造する方法であって、不純物濃度が異なる複数の酸化亜鉛ターゲットを、スパッタリング反応室内に、不純物濃度が高い順に列状に配置し、前記拡散防止層を成膜すべき被成膜物を、前記スパッタリング反応室内で、不純物濃度が高いターゲットから順に対向するように移送させることを特徴とする。

50 【0031】不純物濃度が異なる複数のターゲットを不純物濃度が高い順に列状に設け、被成膜物をその列に沿って不純物濃度が高いターゲットの方から不純物濃度が低いターゲットの方へ移送させ、スパッタリング法によ

って成膜する。よって、グレーデッドな不純物濃度分布を有する拡散防止層を簡便に形成できる。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明をその実施の形態を示す図面を参照して具体的に説明する。

【0033】図1は、本発明の光起電力素子の構成図である。図1において、1はガラス製の透光性基板であり、透光性基板1上には、例えば酸化錫(SnO_2)からなる透明導電膜2、p型a-Si層3a、i型a-Si層3b及びn型a-Si層3cの積層体からなる光電変換層3、酸化亜鉛(ZnO)にアルミニウム(Al)またはガリウム(Ga)の不純物を含有させてなる拡散防止層4、並びに、銀(Ag)またはアルミニウム(Al)からなる反射金属層5が、この順に積層形成されている。

【0034】本発明の拡散防止層4にあつては、その膜組成が従来例のように均一ではなく、その膜厚方向において、不純物濃度または不純物材料を異ならせている。即ち、光電変換層3側では、光電変換層3と接合を取ることを目的とした組成とし、反射金属層5側では、光透過率が高くなることを目的とした組成とする。

【0035】次に、本発明の拡散防止層4の構成例について説明する。最適な拡散防止層4の構成を決定するために以下のような実験を行った。

【0036】まず、不純物としてアルミニウムを用いてその不純物濃度(アルミニウム濃度)を変化させた単層構成の拡散防止層4を有する複数の光起電力素子を製造して、それらのシリーズ抵抗を測定した。その測定結果を図2に示す。図2から、アルミニウム濃度が1～3重量%である場合にシリーズ抵抗が最小となることが分かる。よって、不純物としてアルミニウムを用いる場合、光電変換層3に接する部分の拡散防止層4では、その不純物濃度(アルミニウム濃度)は1～3重量%であること*

表

*とが好ましい。

【0037】また、不純物としてガリウムを用いてその不純物濃度(ガリウム濃度)を変化させた単層構成の拡散防止層4を有する複数の光起電力素子を製造して、それらのシリーズ抵抗を測定した。その測定結果を図3に示す。図3から、ガリウム濃度が3～6重量%である場合にシリーズ抵抗が最小となることが分かる。よって、不純物としてガリウムを用いる場合、光電変換層3に接する部分の拡散防止層4では、その不純物濃度(ガリウム濃度)は3～6重量%であることが好ましい。

【0038】図2、図3の結果を比較すると、不純物としてガリウムを用いた場合の方がアルミニウムを用いた場合より、シリーズ抵抗が小さくなっている。よって、拡散防止層4に含有する不純物として2種類の材料(アルミニウム、ガリウム)を使用する場合、光電変換層3側ではガリウムを不純物とし、反射金属層5側ではアルミニウムを不純物とすることが好ましい。

【0039】また、拡散防止層4(全体厚さ:1000Å)を2層構成とし、光電変換層3側の第1層部分(厚さ:100Å)での不純物であるアルミニウムの濃度を2重量%で固定し、反射金属層5側の第2層部分(厚さ:900Å)の不純物の種類または濃度を変化させた、複数の光起電力素子を製造して、それらの短絡電流を測定した。その測定結果を表1に示す。この第2層部分として、全く不純物を含まないノンドープ、アルミニウム濃度が1重量%、アルミニウム濃度が5重量%、ガリウム濃度が1重量%、ガリウム濃度が5重量%である夫々の場合について、短絡電流を測定した。なお、表1に示す数値は、アルミニウム濃度が2重量%の単層で拡散防止層4を構成した場合の短絡電流に対する規格値を表す。

【0040】

【表1】

1

光電変換層側 (第1層部分)	高反射金属層側 (第2層部分)				
	ノンドープ	Al (1)	Al (5)	Ga (1)	Ga (5)
規格化 I_{sc}	1.05	1.03	0.96	0.98	0.97

()内の数値は不純物濃度(重量%)

【0041】更に、拡散防止層4(全体厚さ:1000Å)を2層構成とし、光電変換層3側の第1層部分(厚さ:100Å)での不純物であるガリウムの濃度を5重量%で固定し、反射金属層5側の第2層部分(厚さ:900Å)の不純物の種類または濃度を変化させた、複数の光起電力素子を製造して、それらの短絡電流を測定し※50

※た。その測定結果を表2に示す。この第2層部分として、全く不純物を含まないノンドープ、ガリウム濃度が2重量%、ガリウム濃度が8重量%、アルミニウム濃度が2重量%である夫々の場合について、短絡電流を測定した。なお、表2に示す数値は、ガリウム濃度が5重量%の単層で拡散防止層4を構成した場合の短絡電流に対

する規格値を表す。

【0042】

*【表2】

表 2

光電変換層側 (第1層部分)	高反射金属層側 (第2層部分)			
	ノンドープ	Ga (2)	Ga (8)	Al (2)
規格化[sc]	1.04	1.02	0.95	1.03

() 内の数値は不純物濃度 (重量%)

【0043】表1、表2に示す結果から、反射金属層5側の不純物濃度（アルミニウム濃度またはガリウム濃度）が光電変換層3側の不純物濃度より低い場合に、より多くの電流を取り出せることが分かる。これは、不純物濃度が低い方が、光透過率は高くなって、光電変換層3を透過した後に反射金属層5で反射して再び光電変換層3に入射する光の割合が大きいことに起因している。よって、光電変換層3側では不純物濃度を高くし、反射金属層5側では不純物濃度を低くすることが好ましい。

【0044】なお、拡散防止層4はあまり薄いと、拡散防止という機能を果たせず、一方、それが厚すぎると、そこで光吸収が発生して光電変換効率が低下する。不純物としてガリウム（5重量%）を含有させ、その厚さを変化させた単層構成の拡散防止層4を有する複数の光起電力素子を製造して、それらの変換効率を測定した。その測定結果を図4に示す。なお、図4中の変換効率の数値は、拡散防止層4の厚さを500Åとした場合の光起電力素子の光電変換効率に対して規格化した値である。図4の結果から、厚さが500～1500Åである場合において光電変換効率が優れており、拡散防止層4の厚さは500Å以上1500Å以下であることが好ましい。

【0045】また、光電変換層3側の層を5重量%ガリウムを含有させたZnO層、反射金属層5側の層を2重量%アルミニウムを含有させたZnO層とし、全体の厚さに対する光電変換層3側の層の厚さを変化させた2層構成の拡散防止層4を有する複数の光起電力素子を製造して、それらの変換効率を測定した。その測定結果を図5に示す。なお、拡散防止層4の全体の厚さは、500Å (○)、750Å (△)、1000Å (□)、1500Å (×) の4種類に設定した。図5中の変換効率の数値は、2重量%アルミニウムを含有させたZnO単層構成（5重量%ガリウムを含有させたZnO層の割合が0のとき）の拡散防止層4を有する光起電力素子の光電変換効率に対して規格化した値である。図5の結果から、拡散防止層4を不純物の種類または濃度の違いによって複数構成とする場合に、光電変換層3に接する部分の層※50

※の厚さは、拡散防止層4の全体の厚さの2/5以下であってしかも300Åを超えないことが好ましいことが分かる。

【0046】以上のような実験結果及び考察に基づく、本発明の拡散防止層4の具体例について、図6～図10を参照して説明する。

20 【0047】（第1実施の形態）図6に示す例では、全体の厚さが1000Åである拡散防止層4を、光電変換層3側の第1層4a（厚さ：100Å）と反射金属層5側の第2層4b（厚さ：900Å）とに分割し、その第1層4aは1～3重量%のAlを不純物としてZnOに含有させた材料とし、その第2層4bは不純物を全く含まないZnOを材料としている。

30 【0048】（第2実施の形態）図7に示す例では、全体の厚さが1000Åである拡散防止層4を、光電変換層3側の第1層4a（厚さ：100Å）と反射金属層5側の第2層4b（厚さ：900Å）とに分割し、その第1層4aは3～6重量%のGaを不純物としてZnOに含有させた材料とし、その第2層4bは不純物を全く含まないZnOを材料としている。

40 【0049】（第3実施の形態）図8に示す例では、全体の厚さが1000Åである拡散防止層4を、光電変換層3側の第1層4a（厚さ：100Å）と反射金属層5側の第2層4b（厚さ：900Å）とに分割し、その第1層4aは3～6重量%のGaを不純物としてZnOに含有させた材料とし、その第2層4bは3重量%以下のAlを不純物としてZnOに含有させた材料としている。

【0050】（第4実施の形態）図9に示す例では、全体の厚さが1000Åである拡散防止層4において、ZnOにおける不純物としてのAlの濃度がその厚さ方向に除々に変化している。即ち、光電変換層3との界面ではAl濃度が最も高く（1～3重量%）、反射金属層5側へ向かうにつれて除々にAl濃度が低下し、反射金属層5との界面ではAl濃度が最低（0重量%：ノンドープ）となっている。

【0051】（第5実施の形態）図10に示す例では、

全体の厚さが1000Åである拡散防止層4において、ZnOにおける不純物としてのGaの濃度がその厚さ方向に除々に変化している。即ち、光電変換層3との界面ではGa濃度が最も高く(3~6重量%)、反射金属層5側へ向かうにつれて徐々にGa濃度が低下し、反射金属層5との界面ではGa濃度が最低(0重量%：ノンドープ)となっている。

【0052】なお、上述した第1、2実施の形態では、不純物濃度が異なる2つの層にて拡散防止層4を構成する場合について説明したが、光電変換層3側で不純物濃度が高く、反射金属層5側で不純物濃度が低いことを満足すれば、不純物濃度が異なる構成層の層数は、2層に限らず、3層以上でも良いことは勿論である。

【0053】また、第1、2実施の形態と第3実施の形態とを組み合わせた実施の形態も可能である。例えば、第3実施の形態における第1層4a(Gaドープ層)を第2実施の形態のようにGa濃度が異なる複数の層で更に分割構成するか、及び/または、第3実施の形態における第2層4b(Alドープ層)を第1実施の形態のようにAl濃度が異なる複数の層で更に分割構成するようにしても良い。

【0054】また、第1、2、3実施の形態と第4、5実施の形態とを組み合わせた実施の形態も可能である。即ち、第4、5実施の形態に示したような不純物濃度のグレーデッド構成を、第1、2、3実施の形態の第1層4a及び/または第2層4bに適用するようにしても良い。

【0055】次に、このような構成の本発明の光起電力素子の製造方法について説明する。

【0056】(第1製造例)まず、第1、2実施の形態に述べたような不純物濃度が異なる複数の層にて構成される拡散防止層4を有する光起電力素子の製造手順について説明する。まず、ガラス製の透光性基板1に、SnCl₄ガス、O₂ガス等を材料ガスとして、熱CVD法により、SnO₂からなる透明導電膜2を形成する。次に、B₂H₆、SiH₄、H₂の混合ガス、SiH₄ガス、PH₃、SiH₄、H₂の混合ガスを夫々用いて、プラズマCVD法により、p型a-Si層3a、i型a-Si層3b、n型a-Si層3cを、透明導電膜2の上に順次形成する。

【0057】次に、光電変換層3(n型a-Si層3c)の上に、スパッタリング法により不純物濃度が異なる第1層4a、第2層4bからなる拡散防止層4を形成する。図11は、この拡散防止層4の形成工程の実施状態を示す模式図である。図11において、11は減圧状態を実現できるスパッタリング反応室であり、スパッタリング反応室11には、成膜対象のサンプル(透光性基板1に透明導電膜2及び光電変換層3が積層されたもの)12を載置する、接地されている可動式の電極13が設けられている。

【0058】また、この電極13と対向する態様で、2つの固定式の電極14、15が設けられており、電極14には不純物(AlまたはGa)を含むZnOターゲット16が載置され、電極15には不純物を含まないZnOターゲット17が載置されている。各電極14、15は、高周波電源18、19に接続されている。

【0059】スパッタリング反応室11には、スパッタリングガスを供給するためのガス供給管20が連通されている。ガス供給管20は、Arガス供給源(図示せず)に接続されており、スパッタリングガスとしてArガスをスパッタリング反応室11内に導入する。

【0060】そして、スパッタリング反応室11内を3×10⁻³程度の減圧状態にして、サンプル12の温度を室温~200℃とし、Arガス供給量を10sccmとし、サンプル12を載置した電極13を不純物を含むZnOターゲット16を載置した電極14に対向する位置まで移送させて、高周波電源18のパワーを300~800Wとして電極14に高周波電圧を印加すると、プラズマが発生して、不純物を含むZnOがサンプル12に付着されて、不純物を含む光電変換層3側の第1層4aが形成される。

【0061】次に、サンプル12を載置した電極13を不純物を含まないZnOターゲット17を載置した電極15に対向する位置まで移送させて、高周波電源19のパワーを300~800Wとして電極15に高周波電圧を印加すると、プラズマが発生して、不純物を含まないZnOがサンプル12に付着されて、不純物を含まないノンドープの反射金属層5側の第2層4bが形成される。

【0062】最後に、スパッタリング法にて、拡散防止層4上にAgまたはAlからなる反射金属層5を形成する。

【0063】(第2製造例)次に、第3実施の形態に述べたような不純物の種類が異なる複数の層にて構成される拡散防止層4を有する光起電力素子の製造手順について説明する。なお、透明導電膜2、光電変換層3及び反射金属層5の形成方法は、第1製造例と同様であるので、その説明は省略する。

【0064】光電変換層3(n型a-Si層3c)の上に、スパッタリング法により不純物の種類が異なる第1層4a、第2層4bからなる拡散防止層4を形成する。図12は、この拡散防止層4の形成工程の実施状態を示す模式図である。図12において、図11と同一部分には同一番号を付してそれらの説明を省略する。電極14には不純物としてGaを含むZnOターゲット26が載置され、電極15には不純物としてAlを含むZnOターゲット27が載置されている。

【0065】そして、第1製造例と同様のスパッタリング条件にて、まず、サンプル12を載置した電極13を不純物としてGaを含むZnOターゲット26を載置し

た電極14に対向する位置まで移送させて、GaをZnOに含有させた光電変換層3側の第1層4aを形成し、次に、サンプル12を載置した電極13を不純物としてAlを含むZnOターゲット27を載置した電極15に対向する位置まで移送させて、GaをZnOに含有させた反射金属層5側の第2層4bを形成する。

【0066】(第3製造例)次に、第4、5実施の形態に述べたような不純物濃度分布がグレーデッドである拡散防止層4を有する光起電力素子の製造手順について説明する。なお、透明導電膜2、光電変換層3及び反射金属層5の形成方法は、第1製造例と同様であるので、その説明は省略する。

【0067】光電変換層3(n型a-Si層3c)の上に、スパッタリング法によりグレーデッドな不純物濃度(A1濃度またはGa濃度)分布を有する拡散防止層4を形成する。図13は、この拡散防止層4の形成工程の実施状態を示す模式図である。図13において、図11と同一部分には同一番号を付してそれらの説明を省略する。電極14には不純物濃度が高いZnOターゲット36が載置され、電極15には不純物濃度が低いZnOターゲット37が載置されている。

【0068】そして、サンプル12が、電極13に載置されてスパッタリング反応室11内を移送される。この際、高周波電源18、19により、電極14、15の何れにも高周波電圧を印加する。なお、スパッタリング条件は、第1製造例と同様である。サンプル12の移送に伴って、不純物を含むZnOがサンプル12に付着されて、グレーデッドな不純物濃度分布を持つ拡散防止層4が形成される。移送方向の上流側には不純物濃度が高いZnOターゲット36が置かれ、その下流側に不純物濃度が低いZnOターゲット37が置かれているので、光電変換層3側では不純物濃度が高くなり、反射金属層5側では不純物濃度が低くなるように不純物濃度が徐々に変化する拡散防止層4を容易に形成できる。

【0069】なお、第3製造例において、不純物濃度が異なる2個のZnOターゲットを使用する場合について説明したが、不純物濃度が高いZnOターゲットを上流側に、不純物濃度が低いZnOターゲットを下流側に設けるようにすれば、不純物濃度が異なる3個以上のZnOターゲットを使用するようにしても、グレーデッドな不純物濃度分布を有する拡散防止層4を同様に形成できることは勿論である。

【0070】なお、第1～第3製造例において、拡散防止層4の形成と反射金属層5の形成とを、異なる反応室内で行っても良いし、また、同じ反応室内で連続的に行うようにしても良い。

【0071】

【発明の効果】以上のように本発明の光起電力素子では、拡散防止層が、不純物の濃度もしくは種類が異なる複数の層構成を有するか、または、グレーデッドな不純物濃度分布を有するようにしたので、光電変換層との間で良好な接合が得られると共に、大きな電流を取り出すことが可能となり、光電変換特性の向上に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光起電力素子の構成図である。

10 【図2】拡散防止層における不純物濃度(A1濃度)とシリーズ抵抗との関係を示すグラフである。

【図3】拡散防止層における不純物濃度(Ga濃度)とシリーズ抵抗との関係を示すグラフである。

【図4】拡散防止層の厚さと変換効率との関係を示すグラフである。

【図5】光電変換層側の層の厚さの割合と変換効率との関係を示すグラフである。

【図6】本発明の光起電力素子における拡散防止層の一具体例を示す図である。

20 【図7】本発明の光起電力素子における拡散防止層の他の具体例を示す図である。

【図8】本発明の光起電力素子における拡散防止層の更に他の具体例を示す図である。

【図9】本発明の光起電力素子における拡散防止層の更に他の具体例を示す図である。

【図10】本発明の光起電力素子における拡散防止層の更に他の具体例を示す図である。

【図11】拡散防止層の形成工程の一実施状態を示す図である。

30 【図12】拡散防止層の形成工程の他の実施状態を示す図である。

【図13】拡散防止層の形成工程の更に他の実施状態を示す図である。

【図14】従来の光起電力素子の構成図である。

【符号の説明】

1 透光性基板

2 透明導電膜

3 光電変換層

4 拡散防止層

40 4a 第1層

4b 第2層

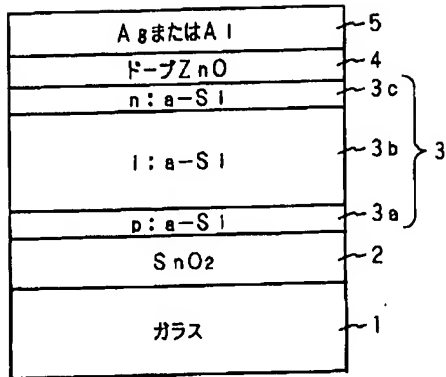
5 反射金属層

11 スパッタリング反応室

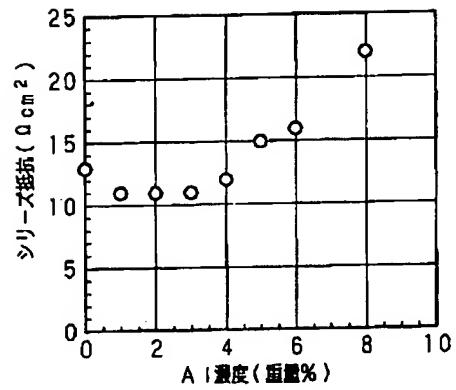
36 不純物濃度が高いZnOターゲット

37 不純物濃度が低いZnOターゲット

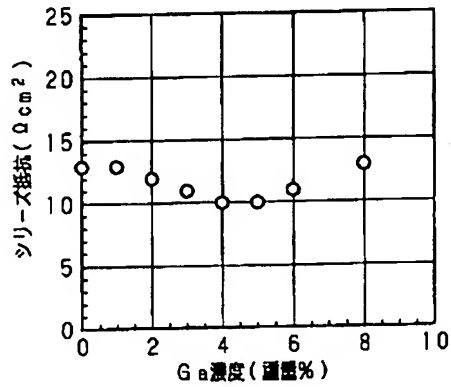
【図1】



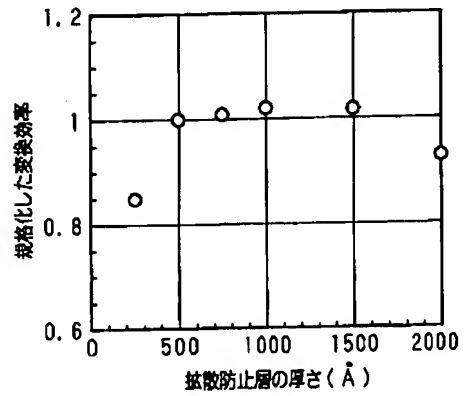
【図2】



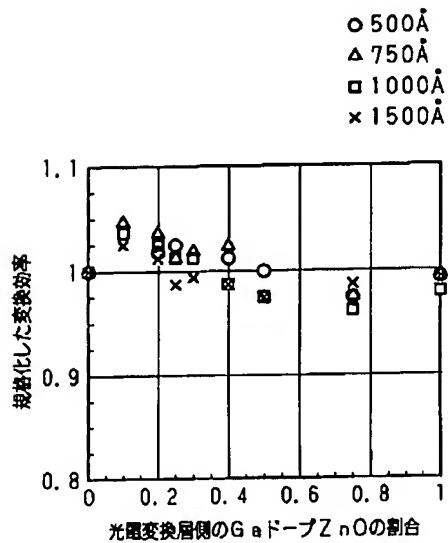
【図3】



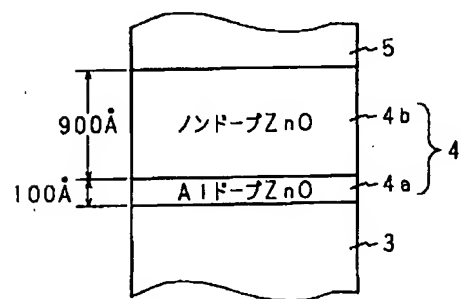
【図4】



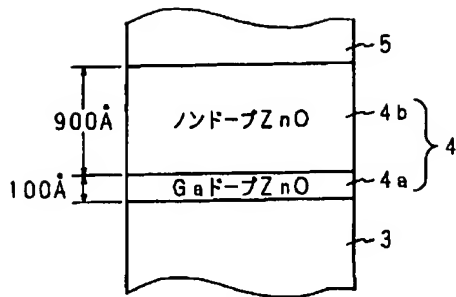
【図5】



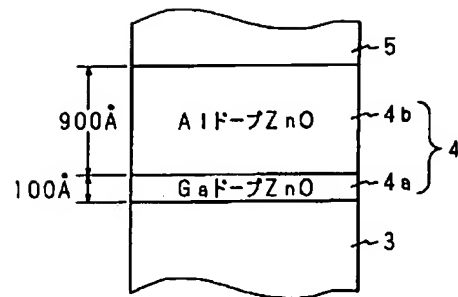
【図6】



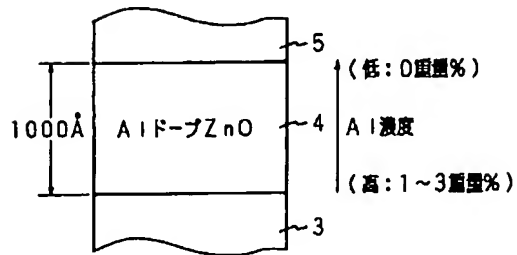
【図7】



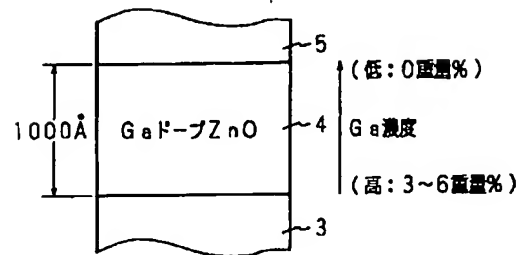
【図8】



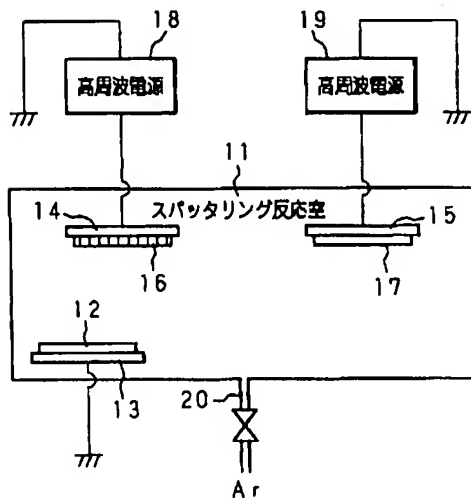
【図9】



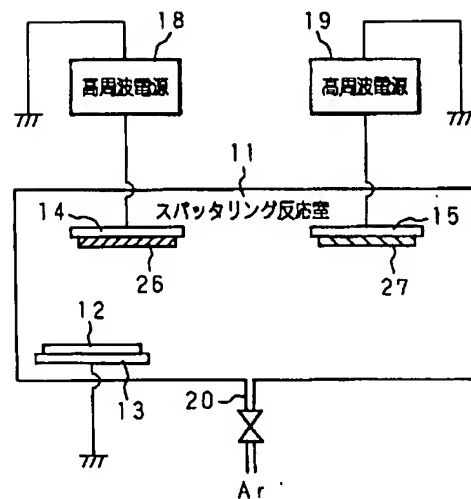
【図10】



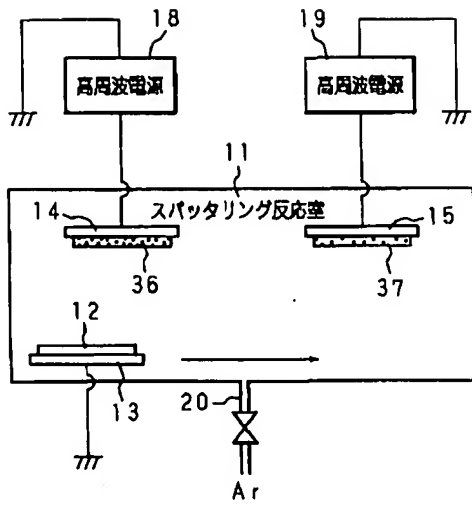
【図11】



【図12】



【図13】



【図14】

